

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08202052 A**

(43) Date of publication of application: **09 . 08 . 96**

(51) Int. Cl

G03F 7/42
H01L 21/027

(21) Application number: **07032817**

(22) Date of filing: **31 . 01 . 95**

(71) Applicant: **TOKYO OHKA KOGYO CO LTD**

(72) Inventor: **WAKIYA KAZUMASA**
KOBAYASHI MASAICHI
NAKAYAMA TOSHIMASA

(54) PEELING LIQUID COMPOSITION FOR RESIST

(57) Abstract:

PURPOSE: To peel in a short time at low temp. in a good state and to prevent well corrosion of a metal thin film on a substrate by preparing a peeling liquid compsn. from hydrofluoric acid, water-soluble org. solvent and corrosion preventing agent.

CONSTITUTION: This compsn. contains hydrofluoric acid, water-soluble org. solvent and corrosion preventing agent. The compounding ratio in the peeling liquid compsn. is 0.5-40wt.% hydrofluoric acid component, 40-99.5wt.% water-soluble org. solvent component and 0.5-40wt.% corrosion preventing agent component. If the

proportion of the hydrofluoric acid component is <0.5wt.%, the peeling property of a modified film decreases. If the proportion exceeds 40wt.%, it is not preferable because the substrate, especially an Al or Al-Si substrate which is easily corroded is corroded. If the proportion of the water-soluble org. solvent component is <40wt.%, peeling of an org. film is not enough, and if it exceeds 99.5wt.%, the peeling property of a modified film decreases. If the proportion of the corrosion preventing agent component is <0.5wt.%, a substrate which is easily corroded is corroded, and if it exceeds 40wt.%, the stripping resistance decreases.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-202052

(43)公開日 平成8年(1996)8月9日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/42				
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/ 30	5 7 2 B

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平7-32817	(71)出願人	000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22)出願日	平成7年(1995)1月31日	(72)発明者	脇屋 和正 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
		(72)発明者	小林 政一 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
		(72)発明者	中山 寿昌 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 服部 平八

(54)【発明の名称】 レジスト用剥離液組成物

(57)【要約】

【構成】フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、水溶性有機溶媒、及び防食剤を含有するレジスト剥離液組成物。

【効果】本発明のレジスト剥離液組成物は、過酷な処理条件で変質したレジスト膜であっても低温（室温）、短時間で良好に剥離することができるとともに、腐食され易いAl、Al-Si、Al-Si-Cu等の基板を腐食することがない。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】フッ化水素酸、水溶性有機溶媒、及び防食剤を含有することを特徴とするレジスト用剥離液組成物。

【請求項 2】フッ化水素酸成分が 0.5～40 重量%、水溶性有機溶媒成分が 40～99.5 重量%、及び防食剤成分が 0.5～40 重量%であることを特徴とする請求項 1 記載のレジスト用剥離液組成物。

【請求項 3】フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、水溶性有機溶媒、及び防食剤を含有するレジスト用剥離液組成物。

【請求項 4】フッ化水素酸及びフッ化アンモニウム成分が 0.5～40 重量%、水溶性有機溶媒成分が 40～99.5 重量%、並びに防食剤成分が 0.5～40 重量%であることを特徴とする請求項 3 記載のレジスト用剥離液組成物。

【請求項 5】水溶性有機溶媒がジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジエチレングリコールモノブチルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 又は 3 記載のレジスト用剥離液組成物。

【請求項 6】防食剤が芳香族ヒドロキシ化合物、アセチレンアルコール、カルボキシル基含有有機化合物及びその無水物、並びにトリアゾール化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 又は 3 記載のレジスト用剥離液組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、レジスト用剥離液組成物、さらに詳しくは、IC や LSI 等の半導体素子或は液晶パネル素子の製造に好適に使用される、低温（室温）での剥離性が高く、導電性金属膜を腐食することの少ないレジスト用剥離液組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】IC や LSI 等の半導体素子や液晶パネル素子は、基板上に形成されたアルミニウム、銅、アルミニウム合金等の導電性金属膜や SiO₂ 膜等の絶縁膜上にホトレジストを均一に塗布し、それを露光および現像処理をしてレジストパターンを形成し、このパターンをマスクとして前記導電性金属膜や絶縁膜を選択的にエッチングし、微細回路を形成したのち、不要のレジスト層を剥離液で除去して製造されている。

【0003】上記レジストを除去する剥離液として、従来、アルキルベンゼンスルホン酸を必須成分とした有機スルホン酸系剥離液やエタノールアミン等の有機アミンを必須成分とした有機アミン系剥離液が使用されてきた。前記有機スルホン酸系剥離液は、毒性の高いフェノール化合物やクロロベンゼン等の有機溶剤が併用される

ところから作業性が悪く、また環境問題が発生する上に、基板の導電性金属膜等が腐食され易いという欠点を有している。これに対し、有機アミン系剥離液は有機スルホン酸系剥離液に比べ毒性が低く、廃液処理に煩雑な処理が必要でなく、またドライエッチング、アッシング、イオン注入などの処理で形成される変質膜の剥離性が良い上に、Al や Cu などを含む基板の腐食防止効果が優れているところから今日広く使用されている。

【0004】

10 【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年、半導体素子や液晶パネル素子の製造工程において採られるドライエッチング、アッシング、イオン注入等の処理条件が厳しくなり、処理後のレジスト膜等是有機膜から無機質の性質を有する膜に変質するようになった。そのため有機アミン系剥離液で処理しても、変質膜を十分に剥離できない上に、有機アミン系剥離液処理は、処理温度が 60～130℃と比較的高温のため、剥離液中の可燃性有機化合物が揮発し、それに引火するという危険性がある。そのため前記剥離処理は引火防止設備の中で行われ
20 るのが一般的であり、そのための設備に多額の費用を要するばかりでなく、処理時間が長く高スループット（単位時間当りのウェーハ処理枚数）の要求される半導体素子や液晶パネル素子の剥離液としては満足のいくものではなくてきている。一方、多層レジスト法において、酸素プラズマ処理によりシリコン系レジストの表面に形成された酸化シリコン層を剥離する目的でフッ酸を用いた剥離液が、例えば特開平 3-205465 号公報で提案された。しかしながら、前記剥離液は極性有機溶媒、弗酸水溶液、界面活性剤からなるため、腐食性が強く、基板上の金属薄膜を腐食し易いという欠点を有していた。

30

【0005】また、低温（室温）での剥離処理が可能な剥離液が特開昭 64-88548 号公報、特開平 5-259066 号公報に提案されているが、これら公報記載の剥離液はいずれも有機アミンと水を含むため、剥離性が十分でない上、基板に対する腐食も大きいという欠点を有していた。

40

【0006】そこで、本発明者等は、上記欠点を解決するため鋭意研究を重ねた結果、剥離液組成物をフッ化水素酸、水溶性有機溶媒、及び腐食剤で構成させると、低温での剥離処理が短時間で良好に行える上に、基板上の金属薄膜の腐食が良好に防止できることを見出し、本発明を完成したものである。すなわち、

【0007】本発明は、ドライエッチング、アッシング、イオン注入等の処理で変質した膜の剥離性が低温（室温）でも優れ、剥離処理時間も短縮できるとともに、Al や Cu を含む基板の腐食を防止できるレジスト用剥離液組成物を提供することを目的とする。

【0008】

50 【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発

明は、フッ化水素酸、水溶性有機溶媒、及び防食剤を含有するレジスト用剥離液組成物に係る。

【0009】上記本発明の剥離液組成物は、フッ化水素酸を含有し、該フッ化水素酸は、フッ化水素50～60重量%の水溶液であり、市販品を用いることができる。また、必要に応じフッ化アンモニウムをフッ化水素酸に対し重量比で1:1～1:50の割合で含有させたものも好ましく使用することができる。前記フッ化水素酸及びフッ化アンモニウムの混合物は、市販の「パフアードフッ酸」（橋本化成社製）等の混合液を使用することができる。このように剥離液組成物中にはフッ化水素酸とともにフッ化アンモニウムが含有されることで、剥離液組成物中の水素イオン濃度が安定化し、剥離工程での濃度変化が少なく、良好な剥離作用を持続することができる。

【0010】本発明の剥離液組成物に使用する水溶性有機溶媒は前記フッ化水素酸と混和性のある有機溶媒であればよく、従来の有機アミン系剥離液に使用された水溶性有機溶媒が使用できる。前記水溶性有機溶媒としては、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス（2-ヒドロキシエチル）スルホン、テトラメチルスルホン等のスルホン類、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド等のアミド類、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1，3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1，3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン等のラクトン類、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコール類及びその誘導体が挙げられる。これらの中で、ジメチルスルホキシド、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジエチレングリコールモノブチルエーテルがレジストの剥離性に優れ好ましい。

【0011】本発明の剥離液に使用する防食剤としては、芳香族ヒドロキシ化合物、アセチレンアルコール、カルボキシル基含有有機化合物及びその無水物、並びにトリアゾール化合物からなる群から選ばれた少なくとも

1種の防食剤を配合することが必要である。前記防食剤を配合することにより腐食され易いAl、Al-Si、Al-Si-Cu等の基板が腐食されず、剥離性が一段と向上する。

【0012】上記防食剤のうち、芳香族ヒドロキシ化合物としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ピロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール、1，2，4-ベンゼントリオール、サリチルアルコール、p-ヒドロキシベンジルアルコール、o-ヒドロキシベンジルアルコール、p-ヒドロキシフェニルアルコール、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、ジアミノフェノール、アミノレゾルシノール、p-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、2，4-ジヒドロキシ安息香酸、2，5-ジヒドロキシ安息香酸、3，4-ジヒドロキシ安息香酸、3，5-ジヒドロキシ安息香酸等を挙げることができ、中でもピロカテコールが好適である。これらの化合物の単独、又は2種以上を組み合わせることで配合できる。

【0013】アセチレンアルコールとしては、2-ブチン-1，4-ジオール、3，5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、3，6-ジメチル-4-オクチン-3，6-ジオール、2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオール、2，5-ジメチル-3-ヘキシン-2，5-ジオール等を挙げることができる。中でも2-ブチン-1，4-ジオールが好適である。これらのアセチレンアルコールは単独、又は2種以上を組み合わせることで配合できる。

【0014】また、カルボキシル基含有有機化合物及びその無水物としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、安息香酸、フタル酸、1，2，3-ベンゼントリカルボン酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、無水酢酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、サリチル酸等を挙げることができる。好ましいカルボキシル基含有有機化合物としては、蟻酸、フタル酸、安息香酸、無水フタル酸、及びサリチル酸があり、特にフタル酸、無水フタル酸及びサリチル酸が好適である。これらの化合物の単独、又は2種以上を組み合わせることで配合できる。

【0015】さらに、トリアゾール化合物としては、ベンゾトリアゾール、o-トリルトリアゾール、m-トリルトリアゾール、p-トリルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール等を挙げることができ、中でもベンゾトリアゾールが好適である。これらの化合物の単独、又は2種以上を組み合わせることで配合できる。

【0016】上記防食剤は、用いるレジスト組成物、剥離条件、アッシング、イオン注入、プラズマ処理等によ

るレジスト変質膜の生成条件、又はのちのリンス処理条件等に応じて適宜組み合わせ用いることができる。

【0017】本発明の剥離組成物の配合割合は、(a) フッ化水素酸成分が0.5~40重量、好ましくは0.5~20重量%、(b) 水溶性有機溶媒成分が40~99.5重量%、好ましくは、60~90重量%、及び (c) 防食剤成分が0.5~40重量%、好ましくは、5~25重量%である。フッ化水素酸及びフッ化アンモニウム成分が前記範囲未満では変質膜の剥離性が低下し、前記範囲を超えると基板、特に腐食され易いAl、Al-Si、Al-Si-Cu等の基板を腐食して好ましくない。また、水溶性有機溶媒成分が前記範囲未満では有機膜の剥離が不十分であり、前記範囲を超えると変質膜の剥離性が低下する。また、腐食剤成分が前記範囲未満では、上記腐食され易い基板の腐食が起るし、前記範囲を超えると剥離性が低下する。

【0018】本発明のレジスト剥離液組成物は、ネガ型及びポジ型レジストを含めてアルカリ水溶液を用いて現像できるレジストに有利に使用できる。前記レジストとしては、(i) ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型レジスト、(ii) 露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する化合物及びアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト、(iii) 露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト、及び(iv) 光により酸を発生する化合物、架橋剤及びアルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型レジスト等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0019】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0020】

【実施例】

実施例1~6

約1.0 μ mのAl-Si-Cu膜を蒸着したシリコンウエーハ上にナフトキノンジアジド化合物とノボラック

樹脂からなるポジ型レジストであるTHMR-IP3300(東京応化工業社製)をスピナー塗布して、90℃にて、90秒間のブレベークを施し、膜厚2.0 μ mのレジスト層を形成した。このレジスト層をNSR-2005i10D(ニコン社製)を用いてマスクパターンを介して、露光し、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像し、レジストパターンを形成した。次いで、120℃で90秒間のポストベークを行った。

- 10 【0021】次に、上記の条件で形成したレジストパターンを有する約1.0 μ mのAl-Si-Cu膜を蒸着したシリコンウエーハをエッチング装置TSS-6000(東京応化工業社製)を用い、塩素と三塩化硼素の混合ガスをエッチャントとして、圧力5mmTorr、ステージ温度20℃で168秒間エッチング処理し、次いで、酸素とトリフルオロメタンの混合ガスをを用い、圧力20mmTorr、ステージ温度20℃で30秒間、塩素原子を除く処理のアフターコロージョン処理を行った。前記処理後更にアッシング装置TCA-2400
- 20 (東京応化工業社製)で、酸素ガスをを用いて圧力0.3mmTorr、ステージ温度60℃の条件で150秒間のアッシング処理を行った。

【0022】上記処理済シリコンウエーハを、表1に示す組成の剥離液に23℃で60秒間浸漬し剥離処理を行った。処理した基板を純水でリンス処理し、シリコンウエーハのアッシング残渣の剥離状態(変質膜の剥離性)、及びAl-Si-Cu膜の腐食状態をSEM(走査型電子顕微鏡)の写真観察により評価した。その結果を表1に示す。

- 30 【0023】表1において、(a)成分はフッ化水素酸又はこれとフッ化アンモニウム成分、(b)成分は水溶性有機溶媒、及び(c)成分は防食剤である。変質膜の剥離性及びAl-Si-Cu膜の腐食性の評価は、以下のとおりである。

A: 剥離性良好、 X: 腐食なし

B: 不完全な剥離、 Y: 腐食あり

【0024】

【表 1】

実施例	レジスト用剥離液組成 (重量%)			変質膜 の剥離 性	腐食の 状態
	(a) 成分	(b) 成分	(c) 成分		
実施例 1	HFA (4)	DEMB (86)	カテコール (10)	A	X
実施例 2	HFA : AHF (4 : 2)	DMI (88)	カテコール : BT (5 : 1)	A	X
実施例 3	HFA (10)	DMSO (80)	カテコール : サリチル酸 (5 : 5)	A	X
実施例 4	HFA : AHF (2 : 2)	NMP (90)	カテコール : BT (5 : 1)	A	X
実施例 5	HFA (5)	DEMB (85)	2-ブチン-1, 4- ジオール (10)	A	X
実施例 6	HFA : AHF (4 : 4)	DMSO (82)	2-ブチン-1, 4- ジオール : カテコール (5 : 5)	A	X

注) HFA : フッ化水素 50% 水溶液

AHF : フッ化アンモニウム 50 重量% 水溶液

DEMB : ジエチレングリコールモノブチルエーテル

DMI : 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

DMSO : ジメチルスルホキシド

BT : ベンゾトリアゾール

* 【0025】 比較例 1~4

実施例 1 において、表 2 の剥離液組成を用いた以外は、
実施例 1 と同様にして変質膜の剥離性及び腐食性の評価
を行った。その結果を表 2 に示す。

【0026】

【表 2】

比較例	レジスト用剥離液組成 (重量%)			変質膜の 剥離性	腐食の 状態
	その他の成分	(b) 成分	(c) 成分		
比較例 1	—	DMI (89)	カテコール : BT (10 : 1)	B	X
比較例 2	—	DMI : DEMB (10 : 90)	—	B	X
比較例 3	水 (50)	DMAc : DEMB (5 : 45)	—	B	X
比較例 4	MEA : 水 (15 : 50)	DEMB (29)	カテコール : BT (5 : 1)	B	Y
比較例 5	HFA (10)	DMSO (90)	—	A	Y

注) DEMB : ジエチレングリコールモノブチルエー
テル

DMI : 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン

DMAc : ジメチルアセトアミド

BT : ベンゾトリアゾール

MEA : モノエタノールアミン

HFA : フッ化水素 50% 水溶液

DMSO : ジメチルスルホキシド

【0027】 上記表 1、2 から明らかなように本発明の
レジスト用剥離液組成物は基板を腐食することなく、低
温（室温）、短時間で変質膜を良好に剥離する。

【発明の効果】本発明のレジスト剥離液組成物は、過酷な処理条件で変質したレジスト膜であっても低温（室温）、短時間で良好に剥離することができるとともに、

腐食され易いAl、Al-Si、Al-Si-Cu等の基板を腐食することがない。